

# Синтез 1-R-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов по реакции Риттера

Рожкова Ю.С., Горбунов А.А., Шкляев Ю.В.

Институт технической химии УрО РАН, 614013 ул. Академика Королева, 3, Пермь.  
Факс: 342 237 8262; тел: 342 237 8287; E-mail: rjs@mail.ru

Установлено, что при взаимодействии 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ола или 3,3-диметил-2-(4-метилфенил)бутан-2-ола с нитрилами в условиях реакции Риттера образуются 1-R-замещенные 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолины. Взаимодействие 3,3-диметил-2-(4-метоксифенил)бутан-2-ола с нитрилами приводит к соответствующим 1-R-замещенным 3,3,4,4-тетраметил-6-метокси-3,4-дигидроизохинолинам, а не 2-азаспиро[4.5]декановым системам.

Интерес к производным 1-R-замещенных-3,3-диалкил-3,4-дигидроизохинолинов связан как с их высокой реакционной способностью, так и с широким спектром проявляемых ими полезных свойств.

Одним из основных подходов к синтезу подобных систем является реакция Риттера, которая предполагает взаимодействие диалкилбензилкарбинолов, карбинолов ряда 2-метил-1-арилпропан-1-ола и 2-метил-1-арилпропан-2-ола или соответствующих стиролов с нитрилами в среде концентрированной серной кислоты [1].

В данной работе исследована возможность синтеза 1-R-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов по реакции Риттера с использованием карбинолов ряда 3,3-диметил-2-арилбутан-2-ола.

Установлено, что взаимодействие 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ола (**1a**) или 3,3-диметил-2-(4-метилфенил)бутан-2-ола (**1b**) с рядом нитрилов приводит к образованию 1-R-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов **2**. Так как в карбинолах (**1a,b**) у  $\beta$ -атома находятся три метильные группы, то при обработке карбинолов кислотой протекает ретро-пинаколиновая перегруппировка (1,2-сдвиг метильной группы) с образованием карбокатиона **B**.

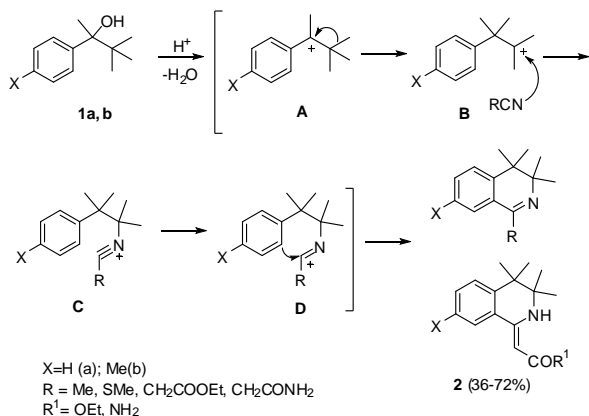


Схема 1

В свою очередь, карбокатион **B** стабилизируется за счет присоединения нитрила с формированием карбиммониевого иона **D**, внутримолекулярная

циклизация которого и приводит к изохинолиновым системам **2** (схема 1).

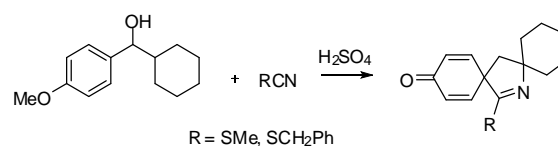


Схема 2

Ранее было показано, что продуктами взаимодействия 4-метоксифенилкарбинолов с нитрилами являются 2-азаспиро[4.5]деканы, вследствие ориентирующего действия метоксигруппы в *para*-положении ароматической части карбинола (схема 2) [2].

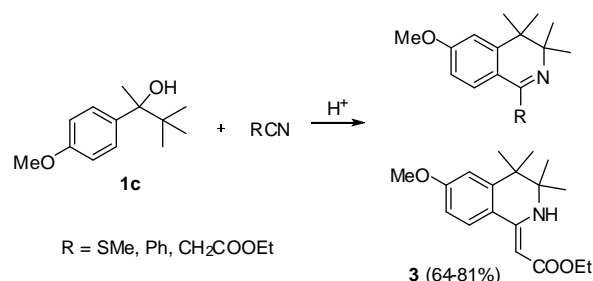


Схема 3

Однако при взаимодействии 3,3-диметил-2-(4-метоксифенил)бутан-2-ола (**1c**) с нитрилами наблюдается образование 1-R-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-6-метокси-3,4-дигидроизохинолинов **3** (схема 3).

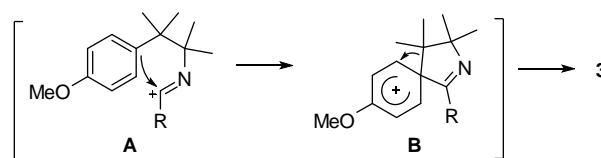


Схема 4

Данный результат можно объяснить тем, что образующийся в ходе реакции карбиммониевый ион **A** внутримолекулярно циклизуется в *ipso*-положение с образованием спиро-сигма-комплекса **B**. По всей видимости, стерические напряжения, создаваемые вицинальными гем-диметильными группами,

мешают образованию устойчивой спирановой системы и являются причиной 1,2-сигматропного сдвига связи C<sup>4</sup>-арен в сигма-комплексе **В**, что и приводит к образованию изохинолинов **3** (схема 4).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-03-00138.*

### **Библиографический список**

- 1 Шкляев В.С., Александров Б.Б., Михайловский А.Г., Вахрин М.И. // *Химия гетероциклических соединений*. **1989**. С. 1239.
- 2 Глушков В.А., Аушева О.Г., Шкляев Ю.В. // *Химия гетероциклических соединений*. **2000**. № 5. С. 693